

## DE4238217

### Publication Title:

New quat. bis:sorbityl amino poly:ol(s) having improved cold water solubility - prepd. by ring-opening epoxide cpds with bis:sorbityl amine(s) and then quaternising using alkylation agents or alkylene oxide(s)

### Abstract:

#### Abstract of DE4238217

Quat. bis-sorbitylaminopolyols (A) prepd. by ring-opening epoxide cpds. with bis-sorbitylamines of formula Z-NH-Z (I) and then quaternising by known methods using alkylation agents or alkylene oxides, are claimed. Z = sorbityl gp. The epoxide cpds. used are pref. epoxides of olefin cpds. of formula (II), unsatd. fatty acid lower alkyl esters of formula (III) or unsatd. fatty acid glycerine esters of formula (IV). R<sub>2</sub> = 1-22C alkyl; R<sub>3</sub> = H or 1-22C alkyl; R<sub>4</sub>CO = unsatd. 16-22C acyl; R<sub>5</sub> = 1-4C alkyl; and R<sub>6</sub>CO, R<sub>7</sub>CO, R<sub>8</sub>CO = unsatd. 16-24C acyl. The epoxide-bis-sorbitylamine mol.ratio is pref. 1:0.5-1.5, and ring opening is pref. carried out at 80-150 deg.C Pref. the alkylating agent is a methyl halide, dimethyl sulphate or dimethyl phosphate, in a (A)-alkylating agent mol. ratio of 1:0.5-1, or an (A)-alkylene oxide mol. ratio of 1:1-10 is used. Quaternisation is pref. carried out in the presence of a short-chain aliphatic alcohol at 30-100 deg.C, 1-10 bar. USE/ADVANTAGE - (A) are useful as anti-static agents for textiles (claimed). (A) are readily dispersible in cold water, bio-degradable and processable to give low viscosity aq. concentrates. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



⑦1 Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:

Behler, Ansgar, Dr., 4250 Bottrop, DE; Biermann, Manfred, Dr., 4330 Mülheim, DE; Daute, Peter, Dr., 4300 Essen, DE; Fabry, Bernd, Dr., 4052 Korschenbroich, DE; Hensen, Hermann, Dr., 5657 Haan, DE; Hill, Karlheinz, Dr., 4006 Erkrath, DE; Wegener, Ingo, 4000 Düsseldorf, DE; Weuthen, Manfred, Dr., 5650 Solingen, DE

⑤4 Quaternierte Bis-Sorbitylaminopolyole

⑤7 Neuartige quaternierte Bis-Sorbitylaminopolyole lassen sich herstellen, indem man

a) Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I), Z-NH-Z

in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung unterwirft und

b) anschließend in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert.

Die Produkte eignen sich zur Herstellung von Antistatika für textile Flächengebilde.

## Beschreibung

kylierungsmitteln oder Alkylenoxiden quaterniert.

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neuartige quaternierte Bis-Sorbitylaminopolyole, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem man zunächst Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin einer Ringöffnung unterwirft und anschließend die resultierenden Bis-Sorbitylaminopolyole quaterniert sowie die Verwendung dieser Produkte zur Herstellung von Antistatika.

## Stand der Technik

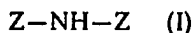
Kationische Tenside vom Typ der Tetraalkylammoniumsalze stellen in Abhängigkeit ihres Substitutionsmusters wichtige Bestandteile von so unterschiedlichen Produkten wie Weichspülmitteln, Haarpflegemitteln, Antistatika und Sanitärreinigern dar. Ein wesentlicher Nachteil dieser Produkte besteht jedoch darin, daß sie nicht ohne weiteres zu stabilen Dispersionen hohen Feststoffgehaltes und niedriger Viskosität verarbeitet werden können [C.R. CESIO Welttensidkongreß, Paris, Bd. II, 76 (1984)]. Mit dem Einsatz typischer Tetraalkylammoniumsalze, wie beispielsweise dem Dimethyldistearyl ammoniumchlorid, sind somit hohe Kosten für Abfüllung, Lagerung und Transport der verdünnten wäßrigen Zubereitungen verbunden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neue kationische Tenside zu entwickeln, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind quaternierte Bis-Sorbitylaminopolyole, die man dadurch erhält, daß man

a) Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I),



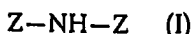
in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung unterwirft und

b) anschließend in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln oder Alkylenoxiden quaterniert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen kationischen Tenside eine hohe Kaltwasserdispersierbarkeit aufweisen und sich problemlos zu hochkonzentrierten, niedrigviskosen Dispersionen verarbeiten lassen. Die quaternierten Bis-Sorbitylaminopolyole zeichnen sich ferner durch ausgezeichnete antistatische und netzende Eigenschaften sowie eine zufriedenstellende biologische Abbaubarkeit aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von quaternierten Bis-Sorbitylaminopolyolen, bei dem man

a) Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I),



in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung unterwirft und

b) anschließend in an sich bekannter Weise mit Al-

Als Epoxidverbindungen kommen beispielsweise Anlagerungsprodukte von Sauerstoff an terminale (alpha-) oder innenständige (i-) Olefine in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $R^3$  für Wasserstoff oder  $R^2$  steht.

Typische Beispiele sind Epoxide von 1-Octen, 2-Octen, 1-Decen, 2-Decen, 3-Decen, 4-Decen, 1-Dodecen, 2-Dodecen, 3-Dodecen, 4-Dodecen, 5-Dodecen, 6-Dodecen, 1-Tetradecen, 2-Tetradecen, 3-Tetradecen, 4-Tetradecen, 5-Tetradecen, 6-Tetradecen, 7-Tetradecen, 1-Octaden, 2-Octaden, 3-Octaden, 4-Octaden, 5-Octaden, 6-Octaden, 7-Octaden und 8-Octaden sowie deren technischen Mischungen. Vorzugsweise werden alpha- bzw. i-Olefine eingesetzt, die in Summe 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

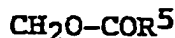
Als weitere Einsatzstoffe kommen Epoxide einfach oder mehrfach ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester der Formel (III) in Betracht,



in der  $R^4CO$  für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und  $R^5$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind epoxidierte Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester von Palmoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Gadoleinsäure und Erucasäure sowie deren technischen Mischungen. Die eingesetzten Epoxide können vollständig epoxidiert vorliegen, sie können jedoch auch noch Doppelbindungen enthalten; vorzugsweise liegt der Epoxidierungsgrad — bezogen auf die zur Verfügung stehenden Doppelbindungen — bei 50 bis 100 und insbesondere 70 bis 95%. Da zur Herstellung der epoxidierten Fettsäureester üblicherweise technische Schnitte ungesättigter Fettsäureniedrigalkylester herangezogen werden, die noch gesättigte Anteile enthalten, können die Einsatzepoxide folglich ebenfalls geringe Anteile gesättigter Fettsäureniedrigalkylester aufweisen. Das bevorzugte Einsatzmaterial ist Ölsäuremethylesterepoxid mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 4,5 bis 5,1 Gew.-%.

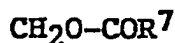
Als weitere Einsatzstoffe kommen schließlich Epoxide ungesättigter Fettsäureglycerinester der Formel (IV) in Betracht,



|



|



in der  $R^5CO$ ,  $R^6CO$  und  $R^7CO$  unabhängig voneinander für ungesättigte Acylreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

Typische Beispiele sind Epoxide von ungesättigten Triglyceriden pflanzlicher oder tierischer Herkunft, wie etwa Sojaöl, Rüböl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Rindertalg oder Fischöl. Auch diese Einsatzstoffe können gesättigte Anteile enthalten; üblicherweise werden jedoch Epoxide solcher Fettsäureglycerinester eingesetzt, die eine Iodzahl im Bereich von 50 bis 150, vorzugsweise 85 bis 140 aufweisen. Wie schon zuvor geschildert, kommen als Einsatzstoffe sowohl vollständig, wie auch partiell epoxidierte Ester in Betracht. Bevorzugter Einsatzstoff ist epoxidiertes Sojaöl mit einem Epoxidsauerstoffgehalt von 4,5 bis 6,8 Gew.-%.

Als Nucleophile für die Ringöffnung der genannten Einsatzepoxide dient Bis-Sorbitylamin, das man nach bekannten Verfahren durch reduktive Aminierung von Glucose mit Ammoniak erhalten kann.

Üblicherweise können die Epoxide und das Bis-Sorbitylamin im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 0,9 bis 1 : 1,1 — bezogen auf den Epoxidgehalt — eingesetzt werden.

Im Hinblick auf eine möglichst kurze Reaktionszeit empfiehlt es sich, die Ringöffnungsreaktion bei Temperaturen von 80 bis 150, vorzugsweise 110 bis 130°C durchzuführen. Die Ringöffnung kann in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Im Rahmen einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden jedoch organische Lösungsmittel und dabei insbesondere kurzkettige Alkohole, wie beispielsweise Isopropylalkohol eingesetzt.

Die Quaternierung der Bis-Sorbitylaminopolyole kann in an sich bekannter Weise mit Hilfe von Alkylierungsmitteln oder Alkylenoxiden durchgeführt werden.

Als Alkylierungsmittel kommen beispielsweise Methylhalogenide, insbesondere Methylchlorid, Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat sowie Dimethylphosphat in Betracht. Üblicherweise werden die Alkylierungsmittel unterstöchiometrisch eingesetzt, um eine möglichst vollständige Abreaktion sicherzustellen. Typischerweise kann das molare Verhältnis von Bis-Sorbitylaminopolyol und Alkylierungsmittel 1 : 0,5 bis 1 : 1, vorzugsweise 1 : 0,6 bis 1 : 0,95 betragen. Es findet ausschließlich eine Alkylierung des Aminstickstoffs statt; das Produkt liegt als Kation mit der Abgangsgruppe des Alkylierungsmittels als Gegenion vor.

Die Quaternierung kann des weiteren auch mit Hilfe von Alkylenoxiden, namentlich Ethylen- und/oder Propylenoxid erfolgen. Die Reaktion wird in Gegenwart einer wäßrigen Säure durchgeführt, da andernfalls nur eine Alkoxylierung des Aminoazuckers stattfinden würde. Als Säure kommen hierfür insbesondere Phosphorsäure, daneben auch Carbonsäuren wie beispielsweise Essigsäure, Milchsäure oder Citronensäure in Betracht. Üblicherweise werden die Aminopolyole und die Alkylenoxide im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 7 eingesetzt. Die Alkylenoxide können dabei nacheinander ("Blockquaternierung") oder als Mischungen ("random-Quaternierung") eingesetzt werden. Bei dieser Reaktion kommt es überwiegend zum Aufbau einer Polyetherkette am positivierten Aminstickstoff; als Gegenion fungiert das Anion der eingesetzten wäßrigen Säure. In untergeordnetem Mengen können die Quaternierungsprodukte ferner Addukte der Alkylenoxide an die Hydroxylgruppen des Bis-Sorbitylaminopolyols enthalten.

Die Reaktion kann in einer geschlossenen Rührapparat-ur oder einem Druckreaktor durchgeführt werden. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird

die Quaternierung in Anwesenheit eines kurzkettigen aliphatischen Alkohols, beispielsweise Isopropylalkohol oder n-Propylalkohol, durchgeführt. Die Menge dieses Lösungsmittels ist an sich unkritisch und wird nach oben sinnvoll durch ökonomische Betrachtungen begrenzt, da es nach der Reaktion wieder abgetrennt werden muß.

Üblicherweise kann die Quaternierung bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 100, vorzugsweise 50 bis 90°C und einem Druck von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7 bar durchgeführt werden.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen quaternierten Bis-Sorbitylaminopolyole sind leicht in kaltem Wasser dispergierbar und gut biologisch abbaubar. Sie lassen sich problemlos zu wäßrigen Konzentraten einer niedrigen Viskosität verarbeiten und eignen sich zur antistatischen Ausrüstung von Geweben und Textilien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von Antistatika für textile Flächengebilde, wie Textilien, Gewebe, Gewirke oder Garne, in denen sie in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

##### a) Ringöffnung

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Mischung von 88 g (0,33 mol) 1-Hexadecenepoxid (Epoxidsauerstoffgehalt 6,02 Gew.-%) und 346 g (1 mol) Bis-Sorbitylamin vorgelegt und auf 130°C erhitzt. Innerhalb von 30 min wurden weitere 175 g (0,66 mol) 1-Hexadecenepoxid zugetropft, wobei die Temperatur auf 135 bis 140°C anstieg. Nach Beendigung der Epoxidzugabe wurde der Reaktionsansatz weitere 30 min bei 130°C gerührt. Das Bis-Sorbitylaminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbter Feststoff erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

##### b) Quaternierung

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Mischung von 586 g (1 mol) des Bis-Sorbitylaminopolyols aus Beispiel 1a in 200 ml Isopropylalkohol vorgelegt und unter Rühren auf 45°C erhitzt. Innerhalb von 2 h wurden 119 g (0,95 mol) Dimethylsulfat zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung weitere 2 h bei 60°C gerührt und nichtumgesetztes DMS durch Zusatz von 4 g (0,05 mol) Glycin zerstört. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgetrennt. Die Ausbeute an methylquaterniertem Bis-Sorbitylaminopolyol in Form des Methylsulfat-Salzes betrug 95% der Theorie.

##### Beispiel 2

##### a) Ringöffnung

Beispiel 1a wurde unter Einsatz von insgesamt 240 g (1 mol) 8-Hexadecenepoxid und 346 g (1 mol) Bis-Sorbitylamin wiederholt. Das Bis-Sorbitylaminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbter Feststoff erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

#### b) Quaternierung

Beispiel 1b wurde unter Einsatz von 586 g (1 mol) Bis-Sorbitylaminopolyol aus Beispiel 2a und 119 g (0,95 mol) Dimethylsulfat wiederholt. Die Ausbeute an methylquaterniertem Bis-Sorbitylaminopolyol in Form des Methylsulfat-Salzes betrug 93% der Theorie.

#### Beispiel 3

#### a) Ringöffnung

Beispiel 1a wurde unter Einsatz von insgesamt 312 g (1 mol) Ölsäuremethylesterepoxid (Edenor® MeTiO<sub>5</sub>-Epoxid, Epoxidsauerstoffgehalt 5,1 Gew.-%, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 346 g (1 mol) Bis-Sorbitylamin wiederholt. Das Bis-Sorbitylaminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelb gefärbtes Öl erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

#### b) Quaternierung

In einem 500-ml-Stahlautoklaven wurden 658 g (1 mol) Bis-Sorbitylaminopolyol aus Beispiel 3a, 150 g Isopropylalkohol, 150 g Wasser und 98 g (1 mol) Phosphorsäure vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt und innerhalb von 2 h 220 g (5 mol) Ethylenoxid (EO) eindosiert, wobei sich ein autogener Druck von 5 bar einstellte. Nach Abschluß der Reaktion wurde das Druckgefäß entspannt und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Die Ausbeute an EO-quaterniertem Bis-Sorbitylaminopolyol in Form des Phosphat-Salzes betrug 95% der Theorie.

#### Beispiel 4

#### a) Ringöffnung

Beispiel 1a wurde unter Einsatz von insgesamt 240 g (1 mol, bezogen auf Epoxidsauerstoffgehalt) Sojaölepoxid (Edenor® D81, Epoxidsauerstoffgehalt 6,5 Gew.-%, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 346 g (1 mol) Bis-Sorbitylamin wiederholt. Das Bis-Sorbitylaminopolyol wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als braun gefärbter Feststoff erhalten; der Restepoxidsauerstoffgehalt betrug 0,1 Gew.-%.

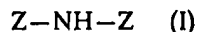
#### b) Quaternierung

Analog Beispiel 3b wurden 1275 g (1 mol) Bis-Sorbitylaminopolyol aus Beispiel 4a, 200 g Isopropylalkohol, 200 g Wasser und 98 g (1 mol) Phosphorsäure vorgelegt und mit 220 g (5 mol) Ethylenoxid (EO) umgesetzt. Die Ausbeute an EO-quaterniertem Bis-Sorbitylaminopolyol in Form des Phosphat-Salzes betrug 95% der Theorie.

#### Patentansprüche

1. Quaternierte Bis-Sorbitylaminopolyole, dadurch erhältlich, daß man

a) Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I),

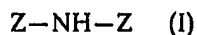


in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung unterwirft und

b) anschließend in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln oder Alkylenoxiden quaterniert.

2. Verfahren zur Herstellung von quaternierten Bis-Sorbitylaminopolyolen, bei dem man

a) Epoxidverbindungen mit Bis-Sorbitylamin der Formel (I),



in der Z für einen Sorbitylrest steht, einer Ringöffnung unterwirft und

b) anschließend in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln oder Alkylenoxiden quaterniert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von Olefinen der Formel (II) einsetzt,



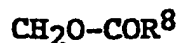
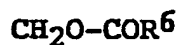
in der R<sup>2</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder R<sup>2</sup> steht.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureniedrigalkylestern der Formel (III) einsetzt,



in der R<sup>4</sup>CO für einen ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und R<sup>5</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide von ungesättigten Fettsäureglycerinestern der Formel (IV) einsetzt,



in der R<sup>6</sup>CO, R<sup>7</sup>CO und R<sup>8</sup>CO unabhängig voneinander für ungesättigte Acylreste mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen stehen.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Epoxide und das Bis-Sorbitylamin im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 — bezogen auf den Epoxidgehalt — einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß man die Ringöffnung bei Temperaturen von 80 bis 150°C durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylierungsmittel Methylhalogenide, Dimethylsulfat oder Dimethylphosphat einsetzt. 5

9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Bis-Sorbitylaminopolyole und Alkylierungsmittel im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 1 einsetzt. 10

10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Bis-Sorbitylaminopolyole und Alkylenoxide im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10 einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Quaternierung in Anwesenheit eines kurzkettigen aliphatischen Alkohols durchführt. 15

12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Quaternierung bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 100°C und einem Druck von 1 bis 10 bar durchführt. 20

13. Verwendung der quaternierten Bis-Sorbitylaminopolyole nach Anspruch 1 zur Herstellung von Antistatika für textile Flächengebilde. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -